

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ЄВТУШЕНКА Арсенія Івановича

«Оптичні та електрофізичні властивості плівок на основі ZnO та NiO»,

подану на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертації. Створення прозорих провідних оксидних матеріалів n- та р-типу провідності, що поєднують високу прозорість та керовану електропровідність є вкрай актуальною задачею для реалізації різних елементів та приладів прозорої електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки. Такі плівки та наноматеріали становлять значний інтерес з точки зору галузей фундаментальної науки та величезної кількості сучасних та перспективних прикладних застосувань. На даний час залишається велика кількість нерозв'язаних теоретичних та експериментальних проблем з цього напрямку досліджень. З них, одна з найважливіших, це з'ясування фізичних процесів, які визначають вплив структури та елементного складу на оптичні та електрофізичні властивості плівок і наноструктур n- та р-типу провідності на основі ZnO, NiO, CuAlO₂ і MoO_x залежно від технологічних умов вирощування. Це є метою роботи та **свідчить про її актуальність.**

У дисертаційній роботі встановлено закономірності формування нелегованих та легованих плівок та наноструктур (НС) на основі ZnO. Вивчено можливості реалізації р-типу провідності в ZnO, шляхом одночасного легування ZnO акцепторною домішкою N та донорною домішкою Al в умовах високого парціального тиску кисню, впровадженням срібла в ґратку ZnO, а також ретельно проаналізовані фізичні властивості плівкових матеріалів з дірковим типом провідності таких як p-NiO, p-Cu-Al-O.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано в пріоритетному напрямку наукових досліджень Україні «Нові речовини і матеріали» у відділі фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Прозорі електропровідні плівки на основі легованого ZnO з підвищеною радіаційною стійкістю для фотоелектронних пристроїв» (2013 – 2015 рр.), «Тонкоплівкові оксидні матеріали n- і р-типу провідності для фотовольтаїчних перетворювачів» (2016 – 2018 рр.), «Матеріалознавчі аспекти

синтезу нанорозмірних плівкових матеріалів для фотовольтаїки і магнітосенсорики” (2019 – 2021 рр.) та “Оптичні, магнітні та термоелектричні властивості новітніх нанокомпозитів на основі оксидних матеріалів” (2022 – 2024 рр.), в рамках теми “Формування інноваційних фотокаталітичних наноструктурних матеріалів на основі ZnO та TiO₂” (2020 – 2021 рр.) програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України і теми “Розробка фотокаталітичних нанокомпозитів для інактивації вірусів у повітрі” (2020 – 2021 рр.) цільової програми фундаментальних досліджень НАН України.

Наукова новизна результатів. В результаті проведених досліджень було одержано нові наукові результати:

- Визначено умови вирощування легованих алюмінієм плівок оксиду цинку методом магнетронного розпилення з питомим електроопором на рівні $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та прозорістю 83...96 %;
- Встановлено, що електрична активність легованих алюмінієм плівок зменшується на 20...40 % при вмісті алюмінію 0,2...1,2 ат. % в результаті генерації власних акцепторних дефектів O_i та електрично-нейтральних комплексів;
- Показано, що основними механізмами розсіювання в плівках ZnO є розсіювання на границях зерен та на іонізованих домішках Al при їх високому вмісті, а збільшення концентрації Al в плівках ZnO в межах 0,5-7 ат. % призводить до збільшення ефективної маси електронів з 0,37 до 0,49 m₀.
- Визначено умови росту плівок ZnO р-типу провідності з електропровідністю ~ 500 См·см та оптичною прозорістю ~ 86 % у видимому діапазоні випромінювання методом реактивного іонно-променевого розпилення.
- Встановлено умови конденсації однорідних наноструктур ZnO та ZnO:Ag на кремнієвих підкладках з застосуванням ацетилацетонату срібла в методі MOCVD. Досліджено вплив легування Co та Mg на структуру, морфологію поверхні, спектри комбінаційного розсіювання та спектри фотолюмінесценції НС ZnO. Зокрема встановлено, що збільшення температури підкладки до 315 °С та вмісту прекурсору Mg в вихідній суміші від 5 до 10 мас. % приводить до формування квазівпорядкованих гексагональних стрижнів ZnO з інтенсивною крайовою ФЛ. Показано, що легування як домішкою Mg, так і домішкою Co суттєво зменшує оптичні переходи з глибоких рівнів, обумовлених власними дефектами. Встановлено, що легування Ag наноструктур ZnO при температурах осадження більших за

380 °C сприяє росту квазівпорядкованих наноструктур, в яких спостерігається суттєве підсилення (на порядок) УФ фотолюмінесценції.

- В результаті комплексу проведених досліджень встановлено межу розчинності Mg у ґратці ZnO, яка не перевищує 5,7 ат. % та умови утворення твердого розчину $Zn_{1-x}Mg_xO$, $x < 2,4$ ат. % при вирощуванні наноструктур з використанням методу АРМОСVD. Методом раманівської спектроскопії показано, що за концентрацій Co > 0,74 ат. % в ZnO відбувається утворення фаз оксиду кобальту. Визначено, що домішка Ag є донорною, яка входить переважно в міжвузлові позиції ґратки ZnO - Ag_i.
- Вивчено закономірності формування плівок р-NiO при зміні парціальних тисків кисню та аргону, потужності магнетрона та температури підкладки. В залежності від умов осадження, вирощені плівки NiO мали питомий електричний опір 2,4-88 Ом·см, розмір зерен в діапазоні 24-55 нм, і шорсткість поверхні 1,4-4,3 нм, ширину забороненої зони 2,9-3,3 еВ та пропускання 33-73 %.
- Досліджено структуру, елементний склад, оптичні та електричні властивості тонких плівок Cu-Al-O та плівок MoO_x, осаджених методом реактивного іонно-променевого розпилення. Визначено технологічні умови одержання однофазних плівок р-CuAlO₂ та однофазних плівок р-CuAl₂O₄. Продемонстровано, що температура підкладки суттєво впливає на формування плівок MoO_x (де $x=2-3$ залежить від умов конденсації плівок), їх прозорість та електропровідність. Фоточутливість плівок становить 50-200 мкА/лмВ, а створені ізотопні гетеропереходи на їх основі n-MoO_x/n-Si демонструють випрямляючі фотовластивості з напругою холостого ходу 215 мВ і струмом короткого замикання 2,4 мА, що вказує на перспективу їх використання у фотовольтаїці в якості ефективного дірково-селективного контактного матеріалу.

Основні наукові положення, висновки та рекомендації відповідають меті дисертації та поставленим завданням.

Практичне значення отриманих результатів. Практична цінність роботи полягає в наступному:

Запропоновані здобувачем режим пошарового росту в магнетронному розпиленні та метод, який використовує концентроване сонячне випромінювання, для синтезу нелегованих та легованих плівок та наноструктур ZnO є вдалими для оптимізації їх структури, оптичних та електричних властивостей і можуть бути використані для розробки ефективних приладів прозорої електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки. Встановлено, що вирощування плівок ZnO:Al

в умовах низького парціального тиску кисню є ефективним для покращення їх параметрів: питомого опору до $6 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при оптичному пропусканні 95 % у видимому діапазоні випромінювання, а конденсація нелегованих плівок ZnO в умовах високого парціального тиску кисню є сприятливою для отримання в них діркового типу провідності. Показано, що легування домішками Ag, Mg та Co наноструктур ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, дозволяє ефективно впливати на їх спектри фотолюмінесценції, що є важливим для розробки світлодіодів на основі ZnO.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень та висновків. Обґрунтованість та достовірність отриманих результатів підтверджується коректністю основних припущень і положень, покладених в основу наукових досліджень. Всі наукові результати та положення, які містяться в дисертаційній роботі, достатньо науково обґрунтовані, а отримані висновки носять практичний характер та достовірні. Обґрунтованість досліджень, сформульованих у дисертаційній роботі висновків і рекомендацій, обумовлюються інтегральним підходом до досліджень та використанням комплексу методик (рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз, сканувальна і трансмісійна електронна мікроскопія, атомно-, магнітно-силова та Кельвін-зонд мікроскопія, рентгенівська фотоелектронна та емісійна спектроскопія, багатокутова еліпсометрія, раманівська спектроскопія, вимірювання електричних, фотоелектричних, оптичних і фотолюмінісцентних властивостей, комп'ютерна обробка експериментальних даних та моделювання тощо) та зіставленням отриманих результатів з теоретичними розрахунками та результатами інших авторів.

Наукові положення, висновки та рекомендації підтверджуються численними публікаціями у фахових міжнародних виданнях та апробацією їх на наукових конференціях.

Основний зміст дисертації. Дисертація, яка захищається за сукупністю опублікованих здобувачем наукових праць, складається зі вступу та чотирьох розділів, що містять усі результати роботи. Кожен розділ має свої власні висновки. Дисертація завершується висновками до всієї роботи в цілому. До основного тексту додаються анотація, перелік посилань та список публікацій автора за темою дисертаційної роботи, наведеного в додатку.

В першому розділі представлено аналіз результатів дослідження впливу параметрів вирощування на властивості легованих Al плівок n^+ -ZnO:Al, вирощених методом магнетронного розпилення в режимі пошарового росту. Проаналізовано результати комп'ютерного моделювання поведінки домішки Al

та власних дефектів у ґратці ZnO. Проведено аналіз впливу вмісту домішки Al та опромінення високоенергетичними електронами на властивості плівок ZnO, вирощених методами магнетронного розпилення та атомно-пошарового осадження.

Другий розділ присвячено застосуванню нових підходів та методів осадження для збільшення досконалості структури та оптимізації оптичних властивостей плівок та НС ZnO n-типу провідності, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску чи запропонованим здобувачем методом вибухового випаровування реагентів за допомогою концентрованого сонячного випромінювання. Проаналізовано вплив домішок магнію та кобальту на структуру та оптичні властивості НС ZnO.

В третьому розділі наведено дуже цікаві результати експериментальних досліджень присвячених пошуку умов осадження плівок та наноструктур ZnO з дірковим типом провідності. Представлено результати дослідження нелегованих та легованих N та Al плівок ZnO, вирощених в умовах високого парціального тиску кисню методами реактивного іонно-променевого та магнетронного розпилення, відповідно. Встановлено вплив температури підкладки та рівня легування амфотерною домішкою Ag наноструктур ZnO, вирощених методом MOCVD за атмосферного тиску, на структуру, морфологію, електронні стани, оптичні властивості та на їх тип провідності.

В четвертому розділі автор ретельно досліджує вплив параметрів осадження на структуру, морфологію поверхні, оптичні та електричні властивості плівок p-NiO, вирощених методом магнетронного розпилення у режимі пошарового росту. Встановлює вплив температури підкладки та відпалу на властивості тонких плівок p-Cu-Al-O і n-MoO_x, напилених на скляні та Si підкладки методом реактивного іонно-променевого розпилення. Досліджує властивості ізотипних n-MoO_x/n-Si та анізотипних n-MoO_x/p-Si гетеропереходів.

Оцінка змісту та оформлення дисертації. За змістом та оформленням дисертаційна робота і автореферат відповідають встановленим вимогам з атестації кадрів щодо обсягу і структури. Дисертаційна робота написана професійною науковою мовою та становить інтерес для фахівців в області фізики твердого тіла і матеріалознавства.

Зміст автореферату відображає основні положення дисертації. Автореферат дисертації в необхідній мірі розкриває мету, завдання та отримані в роботі результати, викладений якісно технічною мовою, досить повно і точно відображає основний зміст дисертації і свідчить про достатню професійну підготовку здобувача.

Публікації та апробація результатів дисертації. За темою дисертації опубліковано 27 статей, з них 14 в журналах першого (Q1) та другого (Q2) квінтилів та 8 статей в журналах 3-го (Q3) та 4-го (Q4) квінтилів за класифікацією SCImago, що додатково засвідчує наукову значущість одержаних результатів. Індекс Гірша здобувача за Google Scholar складає 17.

Основні результати роботи доповідалися в основному у формі усних та пленарних доповідей та обговорювалися на 20 міжнародних наукових конференціях.

Повнота викладення основних положень дисертаційної роботи в наукових працях. Опубліковані роботи повною мірою висвітлюють основний зміст, результати, висновки та рекомендації дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота повною мірою відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – Фізика твердого тіла.

Робота не містить ознак порушення принципів академічної доброчесності.

У дисертації не використовувалися матеріали кандидатської дисертації.

Зауваження до змісту автореферату та дисертаційної роботи:

1. В роботі не обґрунтовано вибір матеріалів p-NiO, p-CuAlO₂ та n-MoO₃ для створення гетеропереходів з ZnO.
2. В авторефераті не приведені методи визначення товщини плівок, не всюди наведено значення товщини вирощених плівок.
3. В авторефераті не зазначено межу розчинності срібла в ґратці ZnO.
4. Не вказано величину квантового виходу внутрішнього фотоефекту для створених фоточутливих матеріалів на основі плівок MoO_x.
5. В роботі спектри фотолюмінесценції зразків на рисунках автореферату побудовані залежно від довжини хвилі [нм] чи енергії [eV], що утруднює порівняння отриманих результатів для різних об'єктів дослідження.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну високу оцінку дисертаційної роботи.

Висновок. Отже, за сукупністю результатів дисертаційна робота Євтушенка А.І. є **завершеною науковою роботою**, що відзначається новизною та практичною цінністю. Вона розв'язує важливу наукову проблему - вдосконалення параметрів матеріалів на основі ZnO, NiO, CuAlO₂, MoO_x n- та p-типу провідності шляхом встановлення технологічних умов їх конденсації та легування, умов відпалу, вдосконаленню методів вирощування плівок і наноструктур на їх основі, комплексному дослідженню їх структури, морфології поверхні, елементного складу, електронних, оптичних та електричних

властивостей для прозорі електроніки, оптоелектроніки та фотовольтаїки. Робота виконана в науковому напрямку «Нові речовини і матеріали». Науковий рівень роботи та методологічний рівень проведених експериментів відповідають найвищим стандартам сучасності. Вірогідність отриманих результатів не викликає сумнівів в наслідок систематичного підходу до постановки експериментів та залученню цілого ряду взаємодоповнюючих методик вимірювання різноманітних властивостей поверхні. Також, цілком достатнім виглядає оприлюднення результатів дисертаційної роботи у формі усних доповідей на численних конференціях та шляхом публікації у періодичних фахових виданнях, серед яких майже півтора десятка статей у високореєтингових міжнародних виданнях в галузі фізики твердого тіла.

За своєю актуальністю, ступенем обґрунтованості, рівнем публікацій, практичною цінністю та науковою новизною дисертаційна робота «Оптичні та електрофізичні властивості плівок на основі ZnO та NiO» є **завершеним науковим дослідженням**, яке повністю відповідає вимогам пунктів 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а її автор Євтушенко Арсеній Іванович **заслуговує на присудження** ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

Завідуючий відділом фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної Академії Наук України,
доктор фізико-математичних наук,
професор

Володимир КАРБІВСЬКИЙ

Підпис В.Л. Карбівського засвідчую:

Заступник директора ІМФ ім. Г.В. Курдюмова
НАН України докт. фіз.-мат. наук, проф



Вячеслав ЛІЗУНОВ